Über die Elektrolyse alkoholischer Lösungen von Manganchlorid und seine Verwendung bei der Chlorierung organischer Körper.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Gottlieb von Grundherr
aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Johann Hofer

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 4. August 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1914.

Über die
Elektrolyse alkoholischer Lösungen von Manganchlorid und seine Verwendung bei der Chlorierung organischer Körper.

Von der
K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Gottlieb von Grundherr
aus **Nürnberg.**

Referent:
Prof. Dr. Johann Hofer

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der Annahme der Dissertation: 4. August 1913.

München
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3
1914.

Meinem teuren, heimgegangenen Vater

und

meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Hofer, der diese Arbeit anregte und immer bereitwillig mit Ratschlägen förderte, ergebenst zu danken.

Einleitung.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche sind durch eine, von Hengstenberg im hiesigen elektrochemischen Laboratorium ausgeführte Arbeit über die elektrolytische Darstellung von Cerisalzen, angeregt worden. Es gelang ihm, das Nitrat, Sulfat, Perchlorat ohne weiteres aus dem betreffenden Cerosalz darzustellen, dagegen war es unmöglich, auch das Cerochlorid in Cerichlorid zu verwandeln, solange in wässeriger Lösung gearbeitet wurde. Durch die Anwendung absolut alkoholischer Lösungen gelang es dagegen überraschenderweise, sofort eine quantitative Bildung von Cerichlorid zu erzielen.

Es lag nahe, auch andere in Alkohol lösliche Chloride mehrwertiger Metalle auf ihr Verhalten bei der Elektrolyse an der Anode zu studieren und es war dies umso wichtiger, als dabei möglicherweise Salze ausfindig gemacht werden konnten, die als elektrochemische Chlorüberträger geeignet sind.

In erster Linie kam das Manganchlorid in Betracht, das bekanntlich leicht in höhere Chloride, sogar bis zu $MnCl_4$ umgewandelt werden kann und gegenüber dem Cerochlorid außerdem durch eine bedeutend größere Löslichkeit in Alkohol ausgezeichnet ist.

Die Versuche über die Chlorierung des Manganchlorids in alkoholisch salzsaurer Lösung, welche mir übertragen wurden, hatten in der Tat als unmittelbaren Erfolg die Tatsache aufzuweisen, daß die Überführung des $MnCl_2$ in die $MnCl_3$ Stufe elektrolytisch möglich ist. Doch gelingt es nicht, auf diesem Wege eine reine Mangantrichloridlösung zu erhalten, es werden vielmehr höchstens 70% des Manganchlorids in die höhere Stufe übergeführt. Die Ursache ist darin zu suchen, daß schon nach sehr kurzer Zeit das Potential der Lösung so hoch ansteigt, daß das Chlor auch mit dem Alkokol in Reaktion tritt und Aldehyd bildet, sodaß die Stromausbeute an höherem Manganchlorid niemals

eine quantitative ist, sondern von einem nahe 100% liegenden Höchstwert rasch auf viel niedrigere herabfällt.

Ich habe die Versuche weitgehend variiert, um das Verhalten des Manganchlorids bei der Elektrolyse seiner alkoholischen salzsauren Lösung näher kennen zu lernen, doch soll darüber erst im experimentellen Teil Genaueres angegeben werden. Erwähnt sei nur, daß auch Lösungen in Methylalkohol geprüft wurden, welche aber sehr ungünstige Resultate ergaben.

Es ist schon von mir darauf hingewiesen worden, daß bei diesen Versuchen auch die Verwendung des Manganchlorids als Chlorüberträger beabsichtigt war. Der Versuch Chlor oder andere Halogene auf elektrolytischem Wege in organische Körper einzuführen, ist schon von verschiedenen Seiten unternommen worden, besonders Mühlhofer hat eine Reihe von Erfolgen unter Anwendung stark konzentrierter Salzsäurelösungen erzielt.

Ich habe konstatieren können, daß die erhaltene alkoholische Lösung des höheren Manganchlorids mit einer Reihe organischer Körper reagiert. Besonders leicht war dies beim Chinon der Fall, das sich mit verhältnismäßig guter Stromausbeute in Chloranil verwandeln läßt. Allerdings werden nur etwa 50% des Chinons dabei ausgenützt. Zu Beginn der Elektrolyse ist Aldehydbildung nicht zu beobachten, später tritt dieselbe aber ein, sodaß die Stromausbeuten sehr schlecht werden.

Ich habe es auch versucht, Benzol beziehungsweise Phenol auf diese Weise zu chlorieren. Beim Phenol konnte qualitativ nachgewiesen werden, daß ein Reaktionsprodukt entstanden ist, welches Chlor enthielt. Leider trat Verharzung des entstandenen Körpers ein, sodaß eine weitere Untersuchung nicht möglich war.

Der Versuch, analog wie oben, Manganbromid als Bromüberträger zu verwenden, ergab sofort ein unzweifelhaftes negatives Resultat, da Manganbromid in aethylalkoholischer, bromwasserstoffhaltiger Lösung elektrolysiert, in kein höheres Bromid übergeführt wurde, sondern allein Brom ausschied.

Experimenteller Teil.

Elektrolytisches Verhalten von Manganchloridlösungen.

Als Ausgangsmaterial diente käufliches Manganchlorid. Da es bekannt ist, daß höhere Manganchloride durch Wasser leicht hydrolytisch spaltbar sind, erschien es ratsam, wasserfreies Clormangan bei den folgenden Elektrolysen zu verwenden. Die Entwässerung geschah durch Erhitzen des in einem schwer schmelzbaren Rohre untergebrachten Salzes im Verbrennungsofen. Um eine Zersetzung des Chlorids in Oxychlorid dabei zu vermeiden, wurde durch die Röhre Salzsäuregas geleitet, dessen Herstellung in bekannter Weise durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf festes Chlorammonium geschah. Auch das Salzsäuregas zur Herstellung von salzsaurem Alkohol wurde auf diese Weise erhalten. Der absolute Alkohol selbst wurde durch Destillation des gewöhnlichen unter Zusatz von Kalk gewonnen. Die nach achtstündigem Einleiten von Salzsäuregas in 2 l Alkohol erhaltene absolut alkoholische Lösung war etwa zweifach normal.

Zur Ausführung der Versuche verwendete ich eine im elektro-chemischen Laboratorium für ähnliche Versuche verwendete Apparatur. Dieselbe war so eingerichtet, daß sowohl Stromausbeutemessungen vermittelst des Knallgascoulometers als auch Potentialmessungen an der Anode und der Lösung ausgeführt werden konnten. Wie schon der erste Versuch zeigte, waren Stromausbeutemessungen vermittelst des Knallgascoulometers in diesem Falle nicht möglich, da während der Elektrolyse keine Gasentwicklung auftrat. Die Apparatur konnte daher in dieser Hinsicht vereinfacht werden.

Der Hauptteil des Apparates bestand aus einem zylindrischen Glasgefäß, welches mit einem großen Gummistöpsel, in dem durch drei Bohrungen die weiteren Apparaturbestandteile luftdicht eingesetzt waren, verschlossen wurde.

Zur Messung des Anodenpotentials war in der einen Bohrung eine Röhre angebracht, deren eines kapilar ausgezogenes Ende möglichst dicht an der Mitte der Anode anlag. Das andere Ende dieses Röhrchens war mit dem einen Schenkel eines förmigen Hebers verbunden, dessen zweiter Schenkel in ein Becherglas eintauchte, welches als Zwischenflüssigkeit salzsauren Alkohol enthielt, um Hydrolyse zu vermeiden. Durch eine kleine Heberröhre war das Becherglas mit einem zweiten in Verbindung, das mit $^1/_{10}$ normaler Calciumchloridlösung gefüllt war und in das der Heber der Normalelektrode ($^1/_{10}$ KCl. Hg_2Cl_2) eintauchte. Die elektrolytische Verbindung wurde nun in der Weise hergestellt, daß durch das zwischen den beiden Schenkeln angeschmolzene Rohr einerseits Flüssigkeit aus dem Elektrolytgefäß, andererseits aus dem Zwischengefäß aufgesaugt wurde, bis beide sich im Ansatzrohr berührten Das Potential der $^1/_{10}$ Normal-KCl. Hg_2Cl_2 Elektrode wurde bei den Messungen zu + 0,34 Volt gegenüber der Wasserstoffelektrode angenommen.

Um das Eigenpotential der Lösung auch während des Stromdurchganges messen zu können, wurde vermittelst der zweiten Bohrung eine besondere Hilfselektrode angebracht. Dieselbe war von der Anode möglichst entfernt und dadurch vor Beeinflussungen durch die Stromlinien geschützt. Sie stand ebenfalls mit der Normalelektrode, wie oben angegeben, in Verbindung.

Die Potentialmessung geschah nach der Ostwaldschen Kompensationsmethode; als Null-Instrument diente ein Kapillar-Elektrometer.

In der dritten Bohrung war ein Thermometer angebracht, welches das genaue Ablesen der Temperatur ermöglichte. Um den Elektrolyten gut in Bewegung zu halten, war die

als Kathodenraum dienende Tonzelle mit einer Rührvorrichtung verbunden, durch welche sie in kräftige Rotation versetzt wurde. Als Anodenflüssigkeit wurde absolut alkoholische salzsaure Manganchloridlösung verwandt. Die Tonzelle enthielt absolut salzsauren Alkohol; der entwickelte Wasserstoff konnte durch eine Öffnung im Rührer entweichen.

Um das Verhalten einer Lösung von wasserfreiem Manganchlorid in salzsaurem, absolutem Alkohol während der Elektrolyse kennen zu lernen, machte ich zuerst einen Vorversuch, bei welchem es mir hauptsächlich darauf ankam, die durch den Strom bewirkten äußeren Erscheinungen zu beobachten und festzustellen, ob in einer solchen Lösung das Clormangan in ein höheres Chlorid übergeführt werden kann. Bei diesem Versuch wurde kein besonderer Wert auf die Einhaltuung bestimmter Stromstärken oder Temperaturen gelegt, dafür aber fortlaufende Messungen des Anoden- und Gleichgewichtspotentials ausgeführt, da diese Werte für die Beurteilung der Vorgänge sehr wichtig sind und außerdem nützliche Anhaltspunkte für die weiteren Untersuchungen bilden können.

1. Versuch. Ich löste 19 Gramm wasserfreies Manganchlorid in 200 ccm salzsaurem, absolutem Alkohol auf und führte die Elektrolyse bei 1,2—1,5 Amp. Stromstärke durch. Beim Einschalten des Stromes wurde die anfangs schwach rosa gefärbte Flüssigkeit sofort braun, um nach längerer Elektrolysendauer tiefschwarz zu werden. Die im Verlaufe der Elektrolyse gemessenen Potentiale ergaben folgende Werte:

Zeit:	Stromstärke	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
	A	Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
0	0			+ 0,28	+ 0,62
15′	1,2	+ 0,96	+ 1,30	+ 0,82	+ 1,16
1h 15′	»	»	»	+ 0,86	+ 1,20
2h 15′	»	»	»	+ 0,88	+ 1,22

Zeit:	Stromstärke	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
	A	Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
2h 30′	1,2	+ 1	+ 1,34	+ 0,92	+ 1,26
3h	»	»	»	»	»
3h 30′	1,5	»	»	»	»
4h	»	+ 1,02	+ 1,36	»	»
5h	»	»	»	+ 0,96	+ 1,30
5h 15′	»	»	»	+ 0,98	+ 1,32

Wie man aus der Tabelle ersieht, nimmt das Anoden- und Gleichgewichtspotential sehr langsam zu. Das Anodenpotential erreicht erst nach längerer Zeit den Wert einer Chlorelektrode = + 1,36 Volt. Man kann daraus schließen, daß das freiwerdende Chlor im Elektrolyten fortwährend beseitigt wird und zwar muß es mit dem Chlormangan bezw. dem Alkohol reagieren, da kein freies Chlor durch Geruch- oder Gasentwicklung in der Elektrolytflüssigkeit nachzuweisen war. Beim Gleichgewichtspotential ist das rasche Ansteigen beim Einschalten des Stromes auffallend. Diese Erscheinung soll erst später näher erklärt werden.

Die tiefschwarz gefärbte Lösung zeigte nach dem Unterbrechen der Elektrolyse starken Aldehyd-Geruch, ein Zeichen, daß das entwickelte Chlor teilweise zur Oxydation des Alkohols verwendet wurde. Beim Verdünnen eines Teiles der Lösung mit Wasser fiel ein brauner Niederschlag aus, woraus sich ergibt, daß in der Tat ein höherwertiges Manganchlorid entstanden ist, das durch Wasser hydrolytisch gespalten wurde. Wie schon vorher erwähnt, war während der Elektrolyse eine Gasentwicklung nicht bemerkbar. Es konnten daher Messungen der Stromausbeute vermittelst des Knallgasvoltameters nicht ausgeführt werden.

Nachdem der erste Versuch ergeben hatte, daß eine Chlorierung unzweifelhaft stattfindet, führte ich einen weiteren orientierenden Versuch aus, der den Zweck hatte, die Methode der Bestimmung des in der Lösung enthaltenen höherwertigen Mangansalzes bezw. des darin enthaltenen aktiven Chlors auszuprobieren. Die Analyse sollte in der Weise ausgeführt werden, daß zu einer abgemessenen Menge der

Lösung ein Überschuß einer alkoholischen Lösung von Kaliumjodid zugesetzt und das nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfat-Lösung zurücktitriert wurde.

Eine besondere Bestimmung des Mangangehalts wurde unterlassen, da es für die vorliegende Untersuchung genügte, ihn aus der angewandten Menge des Manganchlorids zu berechnen unter der allerdings nicht vollkommen zutreffenden Annahme, daß er während der Elektrolyse nicht wesentlich verändert wird.

2. Versuch. Die Temperatur der Lösung betrug bei diesem Versuch 25°, die Stromstärke hielt ich konstant auf 1 Amp. Der Elektrolyt war durch Auflösen von 18 gr. wasserfreiem Manganchlorid in einem Volumen von 200 ccm salzsaurem, absolutem Alkohol erhalten worden.

Die im Laufe der Elektrolyse gemessenen Potentiale sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Zeit:	Stromstärke	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
		Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
0	0			+ 0,25	+ 0,59
15 Min.	1	+ 0,98	+ 1,32	+ 0,88	+ 1,22
45 »	»	+ 1	+ 1,34	»	»
2 Std.	»	»	»	+ 0,96	+ 1·30
2 » 30 Min.	»	»	»	»	»
3 »	»	+ 1,04	+ 1,38	+ 0,98	+ 1,32
3 » 30 »	»	»	»	»	»

Die Potentiale sind nicht wesentlich verschieden von den bei Versuch 1 angegebenen.

Bei den ausgeführten Titrationen wurden folgende Werte erhalten:

1. 10 ccm verbrauchten 2,8 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ = 0,0098 gr Cl
2. » » 7,2 » » « = 0,0252 »
3. » » 10,2 » » » = 0,0357 »

Die gefundenen Werte wurden nun zu folgenden Berechnungen benützt.

1. Wie weit ist die Chlorierung durchgeführt worden?
2. Wie groß ist die Stromausbeute?

Dieser Wert war in vorliegendem Falle allerdings nicht genau zu bestimmen, da die Strommenge nicht voltametrisch ermittelt wurde, sondern nur aus Zeit und Stromstärke berechnet werden konnte.

Da der Elektrolyt durch Auflösen von 18 gr. Manganchlorid zu 200 ccm salzsaurem, absolutem Alkohol erhalten worden war, so ergibt sich in dem zur Titration verwendeten Volumen von 10 ccm eine Menge von 0,9 gr. Manganchlorid bezw. 0,393 gr. Mangan und 0,507 gr. Chlor.

Um die Chlorierungsstufe zu bestimmen, braucht man nur die durch Titration ermittelte Menge des aktiven Chlors zu der Zahl 0,507 zu addieren und daraus, sowie aus dem Mangangehalt = 0,393 gr. das Atomverhältnis beider Elemente zu berechnen.

Es ergibt sich also für die erste nach Verlauf von 15 Minuten ausgeführte Titration Folgendes:

1. Chlorgehalt vor der Elektrolyse = 0,507 gr.
   + aktives Chlor = 0,0098 »
   = 0,5168 gr.

Daraus berechnet sich das Verhältnis:

2. $\frac{0{,}5168}{35{,}45} : \frac{0{,}393}{55} = 0{,}01458 : 0{,}00714 =$
   $2{,}042 : 1$

oder der Gehalt an $MnCl_2$ und $MnCl_3$ nach der Mischungsregel

2 — 0,958 (Mangano-)
2,042 — salz.
3 — 0,042 (Mangani-)

Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden ergab die 2. Titration 0,0252 gr. Chlor. Daraus berechnet sich:

Chlor zu Mangan = 2,102 zu 1 oder
$MnCl_2$ zu $MnCl_3$ = 0,898 zu 0,102.

Nach $2\frac{1}{2}$ Stunden fand ich durch Titration = 0.0357 gr. Chlor, entsprechend:

Chlor zu Mangan = 2,145 zu 1 oder
$MnCl_2$ zu $MnCl_3$ = 0,855 zu 0,145.

Die Stromausbeute konnte wenigstens annähernd aus den durch Titration gefundenen Werten folgendermaßen berechnet werden.

Der nach einer Viertelstunde gefundene Titrationswert betrug für 10 ccm = 0,098 gr. Chlor. Es sind also im gesamten Elektrolyten von 200 ccm = 20 mal 0,0098 gr. = 0,0196 gr. Chlor vorhanden. Da eine Ampère-Stunde = 1,318 gr. Chlor entwickeln kann, so beträgt die Stromausbeute nach 15 Minuten

$$\frac{1{,}318}{4} : 0{,}0196 = 100 : x.$$

$$x = 59{,}48\,\% \text{ Stromausbeute.}$$

Nach 1 1/2 Stunden müssen vom Strome 1,9770 gr. Chlor geliefert worden sein. Das innerhalb dieser Zeit vom Mangan-chlorid aufgenommene Chlor setzt sich zusammen aus der im Elektrolyten (von 190 ccm Inhalt) vorhandenen und der bei der vorigen Titration in den angewandten 10 ccm enthaltenen Chlormenge, beträgt also im Ganzen:

19 mal 0,0252 gr. + 0,0098 gr. = 0,4886 gr.

Es ergibt sich also:

$$1{,}9770 : 0{,}4886 = 100 : x$$

$$x = 24{,}72\,\% \text{ Stromausbeute.}$$

Nach 2 1/2 Stunden betrug die Gesamtmenge des aktiven Chlors:

18 mal 0,0357 gr. + 0,0252 gr. + 0,0098 gr. = ,06776 gr., während sich aus der Stromausbeute = 3,295 gr. Chlor berechnet.

$$3{,}295 : 0{,}6776 = 100 : x$$

$$x = 20{,}56\,\% \text{ Stromausbeute.}$$

Die Elektrolytflüssigkeit roch auch nach diesem Versuch stark nach Aldehyd. Die Stufe, bis zu welcher die Chlorierung des Chlormangans innerhalb dieser Zeit vorgeschritten, ist noch eine sehr niedrige und entspricht einem Gehalt von 0,145 Teilen des gesamten $MnCl_2$ an $MnCl_3$. Wie man aus der Stromausbeute ersieht, nimmt im Laufe längerer Elektrolysendauer die vom Chlormangan aufgenommene Chlormenge äußerst rasch ab, während im steigenden Maße Alkohol in Aldehyd übergeführt wird.

Wie die ersten Vorversuche gezeigt haben, spielt bei der Überführung des Chlormangans in ein höheres Chlorid

durch Elektrolyse absolut alkoholischer salzsaurer Lösungen dieses Salzes die Bildung von Aldehyd eine große Rolle, haben doch die Stromausbeuten der vorhergehenden Versuche ergeben, daß das elektrolytisch entwickelte Chlor energisch mit dem absoluten Alkohol reagiert, sodaß für die vom Chlormangan aufgenommene Chlormenge sehr niedere Werte gefunden wurden. Ich hielt es daher vorerst für meine wichtigste Aufgabe, durch Versuchsveränderungen auszuprobieren, auf welche Weise die Ausbeute an höherem Chlorid vermehrt werden konnte. Am nächsten lag es, eine Änderung der Temperatur vorzunehmen, übt doch bei allen derartigen Elektrolysen die Temperatur einen großen Einfluß auf den Vorgang aus. In diesem Falle war zu erwarten, daß bei Temperaturerniedrigung günstigere Verhältnisse erzielt werden mußten, da bei einer tieferen Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors mit Alkohol geringer wird, während die Überführung des Mn^{++} zu Mn^{+++} von der Temperatur selbst nicht wesentlich beeinflußt werden sollte. Von diesem Gedanken ausgehend, führte ich zwei Versuche bei Temperaturen von 9° bis 12° und — 2° bis 0° aus.

3. Versuch. Temperatur 9° bis 12°. Außer der Temperatur wurde bei diesem Versuche nichts geändert, die Konzentration der Elektrolytflüssigkeit und die Stromstärke blieb die gleiche wie bei Versuch 2. Um die Temperatur bei 1 Amp. Stromstärke zu halten, mußte ich stark mit Eis kühlen.

Die im Laufe der Elektrolyse ausgeführten Messungen sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Zeit	Stromstärke	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
		Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
0	0			+ 0,34	+ 0,68
15 Min.	1	+ 1,08	+ 1,42	+ 0,96	+ 1,30
30 »	»	»	»	+ 0,98	+ 1,32
1 Std. 15 Min.	»	+ 1,12	+ 1,46	»	»
2 » 45 »	»	+ 1,16	+ 1,50	»	»
3 Std.	»	+ 1,18	+ 1,52	+ 1	+ 1,34

Das Anodenpotential erreicht viel höhere Werte als bei Versuch 2. Auch das Gleichgewichtspotential hat eine Steigerung, allerdings nur in geringerem Betrage erfahren. Man sieht daraus, daß bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt geringer ist, und zwar auch in Bezug auf die Ueberführung von Mn^{++} in Mn^{+++}.

Allerdings zeigen die höheren Werte des Gleichgewichtspotentials, daß die vom Chlormangan aufgenommene Chlormenge größer geworden ist, was auch die später ausgeführten Titrationen beweisen. Besonders auffallend ist bei diesem Versuche das rasche Ansteigen des Gleichgewichtspotentials beim Einschalten des Stromes, worauf übrigens schon einmal hingewiesen wurde. Diese Erscheinung rührt natürlich nur davon her, daß bei Beginn der Elektrolyse schon geringe Mengen des höheren Manganchlorids eine kräftige Steigerung des Potentials bewirken, während später die Potential-Zunahme durch Vermehrung der Konzentration der höher wertigen Ionen viel langsamer geschieht. Außerdem findet auch die Anreicherung an höher wertigen Manganionen gerade zu Beginn der Elektrolyse infolge der höheren Stromausbeute viel schneller statt, als nach längerer Elektrolysendauer, wo die Stromausbeute schon sehr stark gefallen ist. Ferner sieht man aus dem sofortigen Auftreten von Aldehyd, daß das Potential einen Wert erreicht, welcher nicht nur die Bildung eines höheren Manganchlorids, sondern auch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol unter Bildung von Aldehyd erlaubt. Die ausgeführten Titrationen ergaben:

1. 10 ccm verbrauchten 3,8 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ = 0,01330 gr. Cl.
2. » » 9,5 » » = 0,03325 »
3. » » 21,7 » » = 0,07595 »
4. » » 26,7 » » = 0,09345 »

Führt man nun dieselben Berechnungen aus wie bei Versuch 2, so ergibt sich für die erste, nach Verlauf von 15 Minuten ausgeführte Titration in Bezug auf die Chlorierungsstufe:

1. Chlorgehalt vor der Elektrolyse = 0,5070 gr.
+ aktives Chlor = 0,0133 »
= 0,5203 gr.

2. $\frac{0{,}5203}{35{,}45} : \frac{0{,}393}{55} = 0{,}01468$ zu $0{,}00714 = 2{,}056 : 1.$

3. Nach der Mischungsregel

2 0,944 Mangano-
2,056 salz
3 0,056 Mangani-

Nach $1^1/_2$ Stunden ergab eine Titration 0,03325 gr. Chlor.

Daraus ergibt sich: Chlor zu Mangan wie 2,138 zu 1 oder $MnCl_2$ zu $MnCl_3$ wie 0,138 zu 0,862.

Bei der 3. Titration nach $4^1/_4$ Stunden wurden 0,07595 gr. Chlor gefunden, oder: Chlor zu Mangan = 2,303 : 1

$MnCl_2$ zu $MnCl_3$ = 0,303 zu 0,696.

Nach $5^3/_4$ Stunden = 0,09345 gr. Chlor. Daraus berechnet sich:

Chlor : Mangan = 2,372 : 1
$MnCl_2 : MnCl_3$ = 0,372 : 0,628.

Aus den gefundenen Werten für aktives Chlor und der Strommenge kann man, wie im vorigen Versuche, die ungefähre Stromausbeute berechnen. Die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zeit	Stromausbeute
15 Min.	80,73 %
$1^1/_2$ Std.	32,63 %
$4^1/_4$ »	25,24 %
$5^3/_4$ »	22,58 %

Die Elektrolytflüssigkeit roch auch nach diesem Versuch stark nach Aldehyd. Vergleicht man Versuch 3 mit Versuch 2 bezüglich der Stromausbeute, so sieht man, daß die günstige Wirkung der niedrigeren Temperatur nicht lange vorhält und die anfänglich wesentlich höheren Ausbeutezahlen schon nach kurzer Zeit auf die bei Versuch 2 gefundenen Werte herabsinken.

4. Versuch. Wie schon vorher erwähnt, sollte ein 2. Versuch bei noch tieferer Temperatur und zwar unter 0° ausgeführt werden. Um diese Temperatur konstant festhalten zu können, mußte allerdings die Stromstärke auf 0,5 Amp. verringert werden.

Eine Änderung der Konzentration der Elektrolytflüssigkeit habe ich nicht vorgenommen. Die Temperatur während des Versuches betrug mit geringen Schwankungen — 2°. Beim Messen der Potentiale ergaben sich folgende Werte:

Zeit	Stromstärke	Anoden-Potentiale Hg_2Cl_2	Anoden-Potentiale H	Gleichgewichts-Potentiale Hg_2Cl_2	Gleichgewichts-Potentiale H
0	0			+ 0,30	+ 0,64
15 Min.	0,5	+ 0,94	+ 1,28	+ 0,84	+ 1,18
30 »	»	+ 0,96	+ 1,30	+ 0,86	+ 1,20
45 »	»	»	»	»	»
1 Std. 30 Min.	»	+ 1	+ 1,34	»	»
1 » 45 »	»	»	»	»	»
2 » 30 »	»	+ 1,10	+ 1,44	»	»
2 » 45 »	»	»	»	»	»
3 Std.	»	+ 1,17	+ 1,51	»	»

Das Anodenpotential war merkwürdigerweise etwas niedriger als bei Versuch 3, aber immer noch wesentlich höher als bei Versuch 2. Ein besonderes Gewicht wird man jedoch dieser geringen Differenz nicht zumessen dürfen, da der Versuch nicht so lange fortgesetzt wurde, bis konstante Potentiale erhalten wurden. Die Durchführung bis zur Erreichung konstanter Potentiale ist bei der Elektrolyse von Manganchloridlösungen kaum durchführbar. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß bei Unterbrechung eines Versuches und längerem Stehenlassen der Lösung ohne Stromdurchgang Reduktion des höherwertigen Chlormangans durch Alkohol eintritt. Ich komme auf diese Erscheinung bei Beschreibung meiner späteren Versuche zurück, wobei durch Messungen festgestellt wurde, wie stark diese Reduktion erfolgt.

Das Gleichgewichtspotential ist bedeutend niedriger als bei allen vorhergehenden Versuchen, doch läßt sich diese Erscheinung bei näherer Kenntnis des Verlaufs der Elektrolyse erklären. Besonders auffallend ist ferner, daß das Gleichgewichtspotential schon nach kurzer Zeit konstante Werte annimmt. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei den vorhergehenden Versuchen, wenn auch nur in geringerem Maße. Man sollte etgentlich ein langsames, aber stetes Ansteigen erwarten, da doch die Menge des höher chlorierten

Manganchlorids kontinuierlich zunimmt. Wenn man nicht die vollkommen unwahrscheinliche Annahme machen will, daß in alkoholischer Lösung die Gleichgewichtspotentiale in geringerem Grade von dem Mischungsverhältnis der beiden Salze bedingt werden, als in wässeriger Lösung, so kann man nur annehmen, daß beim Messen des Gleichgewichtspotentials an der Platinhilfselektrode das höhere Manganchlorid durch die Gegenwart von Alkohol eine teilweise Zerstörung unter Aldehydbildung erleidet, bis zu einem gewissen Betrage, woraus sich dann die beobachteten konstanten Werte ergeben.

Bei den ausgeführten Titrationen erhielt ich folgende Werte.

1. 10 ccm verbrauchten 4,9 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ = 0,01715 gr. Cl.
2. » » 17,8 » » = 0,06230 »

Im Gegensatz zu allen anderen Versuchen würde nach den sowohl nach 15 Minuten, wie nach $1^1/_2$ Stunden ausgeführten Titrationen zu schließen sein, daß eine größere Menge aktiven Chlors entstanden ist, wie sonst. Dies erscheint aber unmöglich, denn die Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors gegenüber Manganchlorid oder Alkohol ist bei tieferen Temperaturen sicherlich geringer, als bei höheren. Es existiert nur eine Möglichkeit, dieses sonderbare Resultat zu erklären, nämlich die, daß im Elektrolyten freies Chlor vorhanden ist. Bei der Prüfung desselben zeigte es sich in der Tat, daß der Elektrolyt starken Chlorgeruch aufwies Mit Hilfe dieser Tatsache ist es nun auch möglich, die niederen Werte der Gleichgewichtspotentiale zu erklären. Wie schon vorher erwähnt, ist zweifellos ein gewisses Potential nötig, bei welchem das Chlor auf den Alkohol unter Aldehydbildung wirken kann. Wie die Tabelle beweist, wird bei diesem Versuche dieser Wert nicht erreicht, sodaß also das Chlor im freien Zustande, ohne mit dem Alkohol zu reagieren, gelöst bleiben muß. Das Auftreten von freiem Chlor beweist ferner, daß es ebenfalls von dem Manganchlorid nicht vollständig aufgenommen wird und folglich die Stromausbeute viel schlechter sein muß, als bei allen vorhergehenden Versuchen. Um dieselbe berechnen zu können,

war es notwendig, die Menge des tatsächlich gebundenen Chlors in einwandfreier Weise festzustellen. Dies war nur dann möglich, wenn es gelang, das im Alkohol gelöste freie Chlor vor der Titration vollständig und sicher zu entfernen. Da aber die höheren Manganchloride dabei nicht zerstört werden durften, blieb nichts anderes übrig, als Luft durch die kalt gehaltene Lösung zu blasen. Die zur Entfernung des elementaren Chlors nötige Zeitdauer ermittelte ich in der Weise, daß ich durch ein und dieselbe Lösung verschieden lange Zeit Luft hindurchblies und darauf den Gehalt an aktivem Chlor titrierte.

In einem bestimmten Falle betrug nach zehn Minuten langen Luftdurchleiten die Menge verbrauchten $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 3,8 ccm, eine Zahl, welche auch nach 20 Minuten langem Luftdurchblasen erhalten wurde. Es genügt also 10—15 Minuten langes Durchblasen von Luft, um alles freie Chlor zu entfernen.

Die Titrationen ergaben nun folgende Werte:

1. 10 ccm verbrauchten 2,1 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,00735 gr. Cl.
2. » » 3 » » = 0,0105 »
3. » » 3,8 » » = 0,01330 »

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß die Menge des aktiven Chlors in der absolut alkoholischen Manganchloridlösung wesentlich geringer ist, als bei den anderen Versuchen, daß also das freie Chlor bei Temperaturen unter 0° außerordentlich schlecht mit den Bestandteilen der Lösung reagiert.

Es war interessant, auch hier die Chlorierungsstufe des Chlormangans festzustellen, zu welchem Zwecke ich wieder die gleiche Berechnung wie bei Versuch 3 ausführte. Die dazu benutzten Werte wurden natürlich obiger Tabelle entnommen, gelten also für den Fall der Entfernung freien Chlors mittels eines Luftstromes.

Es ergaben sich dabei folgende Werte:

1. Nach 30 Minuten

Atomverhältnis Chlor zu Mangan = 2,03 : 1 entsprechend

$$\begin{array}{lll} 2 & 0{,}970 & \text{Manganosalz.} \\ 2{,}03 & & \\ 3 & 0{,}03 & \text{Mangani-} \end{array}$$

Nach $1^1/_2$ Stunden:

Atomverhältnis Chlor : Mangan = 2,043 : 1 oder

$MnCl_2 : MnCl_3 = 0{,}957 : 0{,}043.$

Nach $2^1/_2$ Stunden verhält sich:

Chlor : Mangan = 2,054 : 1 entsprechend

$MnCl_2 : MnCl_3 = 0{,}946 : 0{,}054.$

Die ungefähre Stromausbeute an höher chloriertem Manganchlorid ist natürlich auch viel schlechter.

Zeit	Stromausbeute
30 Min.	47,64 %
$1^1/_2$ Std.	20,93 %
$2^1/_2$ »	15,62 %.

Stellt man die bei den drei Versuchen erhaltenen Zahlenwerte an höherem Manganchlorid und Stromausbeute in einer Tabelle zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Versuch	Temp.	Ampèrestunden	Verhältnis Chl. zu M.	Stromausbeute
I	25°	0,25	2,042 : 1	59,48 %
		1,50	2,102 : 1	24,72 %
		2,50	2,145 : 1	20,56 %
II	9—12°	0,25	2,056 : 1	80,73 %
		1,50	2,138 : 1	32,63 %
		4,25	2,303 : 1	25,24 %
		5,75	2,372 : 1	22,58 %
III	—2°	0,25	2,030 : 1	47,64 %
		0,75	2,043 : 1	20,93 %
		1,25	2,054 : 1	15,62 %

Beim Vergleich der gefundenen Werte ersieht man, daß die Überführung des Chlormangans in ein höheres Chlorid stark von der Temperatur beeinflußt wird. Es zeigt sich, daß eine Temperatur von 9—12° am günstigsten ist, da bei dieser Temperatur wenigstens am Anfang die größte Menge höheren Manganchlorids gebildet wird. Leider hält die günstige Wirkung der Temperatur nicht lange nach, denn die Werte sinken sehr rasch und erreichen diejenigen, welche bei einer Temperatur von 25° gefunden wurden. Bei einer Temperatur unter 0° ist die Stromausbeute am schlechtesten,

da nebenbei freies Chlor auftritt, das für die beabsichtigten Versuche, bei welchen das Chlormangan als Chlorüberträger verwendet werden soll, unerwünscht ist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß für den Fall der Anwendung von Aethylalkohol als Lösungsmittel des Chlormangans die günstigste Temperatur bei 9—12° liegt.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen, in welchen Aethylalkohol als Lösungsmittel für das Manganchlorid verwendet wurde, ließ sich keine besonders hohe Chlorierungsstufe erreichen, denn der höchste Wert des Verhältnisses Chlor zu Mangan beträgt 2,372 : 1. Es war nicht ausgeschlossen, daß in anderen Lösungsmitteln bessere Resultate erhalten werden können.

Ich führte daher einen analogen Versuch mit einer absolut Methylalkoholischen Mangan-Chloridlösung aus und zwar wählte ich bei dem Versuch eine Temperatur von 9—12°, da nach dem Obengesagten die Chlorierung in Aethylalkohol bei dieser Temperatur wenigstens zu Beginn am günstigsten verläuft. Um die gefundenen Werte in einfachster Weise vergleichen zu können, wurden auch die anderen Bedingungen, wie Konzentration der Lösungen, sowie Stromstärke beibehalten.

Versuch 1. Methylalkoholische Lösung; Temperatur 9—12°; Stromstärke 1 Amp.

Die Anoden- und Gleichgewichtspotentiale sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Zeit	Stromstärke	Anodenpotentiale		Gleichgewichtspotentiale	
		Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
0	0			+ 0,34	+ 0,68
15 Min.	1	+ 0,92	+ 1,26	+ 0,80	+ 1,14
30 »	»	+ 1,00	+ 1,34	+ 0,88	+ 1,22
45 »	»	+ 1,02	+ 1,36	»	»
1 Std. 15 Min.	»	»	»	+ 0,90	+ 1,24
2 »	»	»	»	+ 0,92	+ 1,26
3 » 15 »	»	»	»	»	»

Eigentümlicherweise zeigt sowohl das Anoden-, wie auch das Gleichgewichtspotential niedrigere Werte als bei der

Elektrolyse Aethylalkoholischer Lösungen bei 9—12°. Man wäre geneigt, aus diesem Umstand auf eine größere Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors zu schließen, wenn nicht die niedrigeren Werte des Gleichgewichtspotentials darauf hinwiesen, daß die Chlorierung des Chlormangans schlechter als in Aethylalkohol-Lösungen verläuft. Zuerst versuchte ich über die Verhältnisse Aufschluß zu erhalten durch Bestimmung der Chlorierungsstufen des Mangansalzes. Ich führte mehrere Titrationen aus, doch ergaben dieselben sehr unwahrscheinliche Werte, die viel höher waren als sonst.

1. 10 ccm verbrauchten 4,6 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,01610 gr. Cl.
2. » » 19,4 » » = 0,06790 »

In Übereinstimmung mit den hohen Werten zeigte auch die Elektrolytflüssigkeit schon bei der ersten Probenahme starken Chlorgeruch.

Es besteht also eine gewisse Parallele zwischen der Methylalkoholischen Lösung von 9—12° Temperatur mit der Aethylalkoholischen bei —2°, insofern bei diesen Temperaturen ein Teil des elektrolytischen entwickelten Chlors, ohne mit dem Alkohol bezw. Chlormangan zu reagieren, im freien Zustande gelöst bleibt. Auch in diesem Falle mußte, um richtige Werte zur Berechnung des Verhältnisses von Cl : Mn zu erhalten, das freie Chlor durch Einblasen von Luft vertrieben werden.

Die auf diese Weise erhaltenen Titrationen sind die folgenden:

1. 10 ccm verbrauchten 1,9 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,00665 gr. Cl.
2. » » 8,8 » » = 0,03080 »
3. » » 16,7 » » = 0,05845 »

Aus diesen Werten berechnen sich in der gleichen Weise wie früher angegeben, die Chlorierungsstufe des Chlormangans und die Stromausbeute in Bezug auf höherwertiges Mangansalz.

Zeit	Verhältnis Cl : Mn	Stromausbeute
15 Min.	2,029 : 1	40,36 %
1 $^1/_2$ Std.	2,152 : 1	29,94 %
3 $^1/_2$ »	2,230 : 1	23,62 %

Dieser Versuch zeigt, daß die Stromausbeute beim Methylalkohol schlechter ist, als bei Aethylalkohol unter den gleichen Versuchsbedingungen Ferner ergibt sich aus dem Umstand, da die Gleichgewichtspotentiale höhere Werte erreichen als bei Versuch 3, der zwingende Schluß, daß die Reaktion von Methylalkohol mit Chlor ein bedeutend höheres Potential erfordert, als bei Aethylalkohol, oder mit anderen Worten, Methylalkohol läßt sich durch Chlor schwerer in Aldehyd überführen, als Aethylalkohol, dessen Mischung mit Salzsäuregas bei 9—12° elektrolysiert, kein freies Chlor aufweist.

Es konnte nun erwartet werden, daß bei höherer Temperatur auch bei Methylalkohol die Entwicklung von freiem Chlor unterbleibt. Deshalb führte ich einen weiteren Versuch bei 20—22° aus.

Versuch 2. 20—22°. Die Konzentration der Lösung und die Stromstärke waren dieselben wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Die während der Elektrolyse gemessenen Potentiale sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Zeit	Stromstärke	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
		Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
0	0			+ 0,46	+ 0,80
15 Min.	1	+ 0,92	+ 1,26	+ 0,78	+ 1,12
45 »	»	»	»	+ 0,84	+ 1,18
1 Std.	»	+ 0,94	+ 1,28	+ 0,88	+ 1,22
2 Std. 15 Min.	»	»	»	+ 0,90	+ 1,24
2 » 45 »	»	+ 0,96	+ 1,30	»	»
3 » 30 »	»	»	»	+ 0,92	+ 1,26

Das Anodenpotential ist niedriger als bei Versuch 1, was sich durch die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei der höheren Temperatur ohne Weiteres erklärt. Eine Änderung des Gleichgewichtspotentials ist nicht eingetreten, woraus man schließen kann, daß die Menge des höher chlorierten Chlormangans nicht zugenommen hat.

Schon während der Elektrolyse war deutlicher Chlorgeruch zu erkennen. Es hat sich also die Erwartung, daß unter diesen Umständen das Auftreten von freiem Chlor

unterbleibt, nicht erfüllt. Bei der direkten Titration wurden daher zu hohe Werte gefunden, wie die folgenden Zahlen erkennen lassen.

1. 10 ccm verbr. 4,4 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,01540 gr. Cl
2. » » 19,7 » » = 0,06895 »

Richtige Werte wurden erst dann erhalten, als durch die Lösung Luft zur Entfernung des freien Chlors geblasen wurde. Es ergab sich dann:

1. 10 ccm verbr. 2,2 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,00770 gr. Cl
2. » » 9,3 » » = 0,03255 »
3. » » 14,8 » » = 0,05180 »

Daraus berechnen sich die folgenden Werte für das Atomverhältnis Cl : Mn bezw. für die ungefähre Stromausbeute.

Zeit	Verhältnis Cl : Mn	Stromausbeute
15 Min.	2,030 : 1	46,73 %
2 Std. 15 Min.	2,135 : 1	21,12 %
3 » 30 »	2,207 : 1	21,08 %.

Es unterscheidet sich dieser Versuch in seinem Endresultat nicht viel von dem vorhergehenden, insofern auch bei der höheren Temperatur immer noch freies Chlor auftritt. Ferner läßt sich konstatieren, daß die in Aethylalkoholischer Lösung beobachteten Stromausbeuten bei Methylalkohol als Lösungsmittel nicht erreicht werden.

Da durch diese beiden Versuche festgestellt wurde, daß in Methylalkoholischer Lösung die Chlorierung nur sehr mangelhaft gelingt, kommt die Anwendung solcher Lösungen bei den späteren praktischen Versuchen, bei welchen das Chlormangan als Chlorüberträger dienen sollte, nicht in Betracht. Ich verwendete daher wieder absolut salzsauren Aethylalkohol als Lösungsmittel des Manganchlorids.

Wie schon erwähnt, können die bis jetzt angeführten Werte über Stromausbeute auf größere Genauigkeit keinen Anspruch machen, da eine vollkommen genaue Messung der Strommenge bis jetzt nicht möglich war. Ich habe es aber nicht unterlassen wollen, noch einen Versuch auszuführen, bei dem die Strommenge mit dem Kupfercuolometer festgestellt wurde, um richtige Werte zu erhalten.

Nach dem Farday'schen Gesetz ergibt sich die Chlormenge, welche pro Ampèrestunde entsteht zu 1,318 gr.

Das im Elektrolyten vorhandene Chlor wurde wie sonst durch Titration bestimmt und das ausgeschiedene Kupfer gewogen.

Die Analysen wurden zuerst in großen Intervallen ausgeführt, um vorläufig einen allgemeinen Überblick über die Stromausbeute zu erhalten.

Versuch 1. Die Konzentration der absolut Aethylalkoholischen Lösung, sowie die Stromstärke blieben dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Temperatur betrug $10-12^0$.

1 Die nach 15 Minuten vom Strome ausgeschiedene Menge Kupfer wog 0,294 gr., welche = 0,3280 gr Cl entsprechen. Bei den Titrationen verbrauchten 10 ccm Lösung eine Menge von 3,6 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$, entsprechend 0,01260 gr. Cl. Die Gesamtmenge beträgt also:
20 mal 0,0126 = 0,2520 gr. Cl und es ergibt sich
0,3280 : 0,252 = 100 : x.
x = 76,82 % Stromausbeute.

2. Die zweite Titration nach einer Stunde ergab 8,4 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,02940 gr. Chlor; die Gesamtmenge beträgt also
19 mal 0,02940 gr. + 0,01260 gr. = 0,57120 gr. Cl während das ausgeschiedene Kupfergewicht von 1,180 gr. = 1,3171 gr. Chlor entspricht, woraus sich eine Stromausbeute von 43,36 % berechnet.

3. Nach 2 $^1/_2$ Stunden waren die beobachteten Werte = 10,5 ccm $^1/_{10}$ N.$Na_2S_2O_3$ = 0,03675 gr. Chlor pro 10 ccm und 2,950 gr. Kupfer = 3,293 gr. Chlor. Die Gesamtmenge an aktivem Chlor beträgt 18 mal 0,03675 gr. + 0,02940 gr. + 0,01262 gr. = 0,70352 gr. und die Stromausbeute = 21,39 %.

Vergleicht man die gefundenen Werte mit den anfangs ermittelten, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung im Verlaufe der Stromausbeuten. Die Stromausbeute ist umso

besser, je kürzer die Elektrolyse währt, und sinkt bei längerer Elektrolysendauer äußerst rasch. Der Grund liegt darin, daß das Potential der Mangan-Chlorid-Lösung anfangs sehr rasch in die Höhe geht und einen Betrag erreicht, bei dem das abgeschiedene Chlor mit dem Alkohol unter Aldehydbildung zu reagieren vermag.

Es war daher interessant genug, die Aenderung der Stromausbeute mit der Zeitdauer der Elektrolyse in kleineren Intervallen als bisher zu messen, um den Verlauf der Chlorierung des Manganchlorids genauer verfolgen zu können.

Zu diesem Zwecke setzte ich einen neuen Versuch an, bei dem die Titration und die Wägung des ausgeschiedenen Kupfers alle 10 Minuten vorgenommen wurde. Ich erhielt so eine zusammenhängende Reihe von Werten, welche zur Herstellung eines Kurvenbildes verwendet wurden.

Versuch 2. Die Konzentration, Temperatur und Stromstärke war wie bei dem vorhergehenden Versuch, doch verwandte ich diesmal ein Volumen von 250 ccm salzsauren absoluten Aethylalkohol, in dem 22,5 gr. wasserfreies Manganchlorid gelöst waren. Diese größere Quantität der Lösung war deswegen notwendig, weil ich 6 Titrationen ausführen mußte. Bei Anwendung von 200 ccm Lösungsmittel wäre die Elektrolytflüssigkeit so vermindert worden, daß die Tonzelle nicht mehr eingetaucht wäre.

Bei den Titrationen und Wägungen des Kupfers ergaben sich folgende Werte:

Zeit	Ausgeschieden. Cu = gr. Cl.	verbr. ccm Gesamt-Chlor $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$	Stromausbeute
10 Min.	0,1980 gr. = 0,2209 gr.	2,4 = 0,2100 gr.	95,07 %
20 »	0,3940 » = 0,4397 »	3,2 = 0,2772 »	63,04 %
30 »	0,5902 » = 0,6554 »	4,1 = 0,3508 »	53,53 %
40 »	0,7938 » = 0,8859 »	5,4 = 0,4498 »	50,81 %
50 »	0,9920 » = 0,1071 »	6,5 = 0,5317 »	48,03 %
60 »	1,1805 » = 0,3175 »	7,8 = 0,6217 »	47,19 %

Die letzte Rubrik lehrt, daß die Stromausbeute für ganz kurze Zeit nahezu theoretisch ist, aber dann sehr rasch fällt und nach Verlauf einer Stunde bis auf 47 % herabsinkt. sodaß 20 Minuten nach Elektrolysenbeginn eine Abnahme von mehr als 30 % erfolgt. In den nächsten 10 Minuten beträgt der Rückgang der Stromausbeute nur mehr 10 %, in den weiteren Zeitintervallen 3—1 %.

Die Berechnung des Atomverhältnisses von Cl : Mn liefert die Werte:

Zeit	Verhältnis Cl : Mn
10 Min.	2,036 : 1
20 »	2,046 : 1
30 »	2,058 : 1
40 »	2,077 : 1
50 »	2,092 : 1
60 »	2,101 : 1

Hat es sich schon bei den früheren Versuchen mit methylalkoholischen Lösungen herausgestellt, daß die Bildung höherer Manganchloride wesentlich ungünstiger verläuft, so konnte erwartet werden, daß bei einem ganz analogen Versuch wie dem vorigen, bei dem die Stromausbeuten in kurzen Intervallen gemessen wurden, die Unterschiede noch kräftiger zum Ausdruck kommen werden. Eigentlich wäre ein solcher Versuch überflüssig gewesen, da eine nennenswerte Aenderung des Resultats nicht möglich war. Um aber wenigstens die Stromausbeuten genau bestimmt zu haben, führte ich eine Elektrolyse aus, bei welcher die Konzentration der Lösung, sowie die Stromstärke beibehalten wurde. Die Temperatur betrug 20—22°. Da auch bei diesem Versuch freies Chlor auftrat, wurde durch die zur Titration verwendete Lösung einige Zeit Luft durchgeblasen. Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Zeit	Ausgeschied. Cu = gr. Cl.	verbr. ccm Gesamt-Chlor $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$	Stromausbeute
10 Min.	0,2010 = 0,2431 gr.	1,2 ccm = 0,10500	55,72 %
20 »	0,4199 = 0,4686 »	1,5 » = 0,13020	27,78 %
30 »	0,6177 = 0,6893 »	2,2 » = 0,18655	27,06 %

Zeit	Ausgeschied. Cu = gr. Cl.	verbr. ccm Gesamt-Chlor $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$	Stromausbeute
40 Min.	0,8258 = 0,2916 gr.	2,7 ccm = 0,22505	24,42 %
50 »	1,0249 = 1,1438 »	3,3 » = 0,26915	23,62 %

Verwendet man das ermittelte aktive Chlor zur Berechnung des Atomverhältnisses Cl : Mn, so ergibt sich für methylalkoholische Lösungen:

Zeit	aktives Chlor	Verhällnis Cl : Mn
10 Min.	0,00420 gr.	2,019 : 1
20 »	0,00525 »	2,023 : 1
30 »	0,00770 »	2,032 : 1
40 »	0,00945 »	2,040 : 1
50 »	0,01155 »	2,047 : 1

Beim Vergleich dieser Zahlen mit den entsprechenden des vorigen Versuches, läßt sich wieder die schon früher beobachtete Tatsache konstatieren, daß das Atomverhältnis Cl : Mn ein niedrigeres ist, als in der äthylalkoholischen Lösung.

Versuch 4. Unter Verwendung von gewöhnlichem 96%igen Aethylalkohol an Stelle des absoluten Alkokols.

Alle bisherigen Versuche wurden mit absolut alkoholischen Lösungen ausgeführt, da, wie schon theoretisch vorauszusehen war, die höheren Mangansalze durch Wasser leicht hydrolisierbar sein mußten Bei einem früheren Anlaß wurde sogar die durch Wasserzusatz herbeigeführte hydrolytische Spaltung unter Bildung des braunen Hydroxydniederschlages zum Nachweis der eingetretenen Chloraufnahme verwendet. Ob eine bestimmte Konzentration an Wasser in der alkoholischen Lösung für das Eintreten der hydrolitischen Spaltung notwendig ist, darüber sagten jene Versuche nichts aus. Ich hielt es aber doch für wichtig, bei einem besonderen Versuch wasserhaltigen Alkohol als Lösungsmittel zu verwenden, da dieser vor dem absoluten Alkohol den Vorzug hätte, nicht nur billiger zu sein, sondern auch ohne Weiteres zur Verfügung zu stehen.

Die Konzentration der Lösung und Stromstärke blieb wie bei den vorhergehenden Versuchen. Die Teperatur betrug 10—12°.

Um genaue Werte für die Stromausbeute zu erhalten, schaltete ich auch hier das Kupfercoulometer in den Stromkreis ein und führte die Titrationen, sowie die Wägung des Kupfers alle 10 Minuten aus.

Die erhaltenen Werte sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich.

Zeit	Ausgesch. Kupfer = gr. Chl.	verbr. ccm Gesamt-Chlor $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$	Stromausbeute
10 Min.	0,2057 gr. = 0,2295 gr.	0,8 = 0,0700	30,50 %
20 »	0,4198 » = 0,4684 »	1,6 = 0,1372	29,29 %
30 »	0,6171 » = 0,6887 »	2,3 = 0,1939	28,15 %
40 »	0,8257 » = 0,9214 »	3,1 = 0,2562	27,81 %
50 »	1,0247 » = 1,1521 »	3,8 = 0,3080	26,73 %

In der elektrolysierten Lösung war bis zum Schlusse des Versuches kein Niederschlag ausgeschieden, sodaß also eine hydrolytische Spaltung nicht eintritt.

Daraus geht hervor, daß die Konzentration des Wassers im Alkohol sogar noch wesentlich höher sein darf, ohne daß Ausscheidung höherer Manganoxyde zu befürchten wäre.

Trotz dieses günstigen Resultats ist an ein Arbeiten mit gewöhnlichem Aethylalkohol nicht zu denken, denn wenn auch äußerlich eine Aenderung der Lösung nicht zu erkennen ist, so geht doch aus der Tabelle der Stromausbeuten hervor, daß die Reaktion bei Anwendung des wasserhaltigen Alkohols viel schlechter verläuft. Daher ist auch das Verhältnis Cl. : Mn. viel niedriger, als bei allen andern Versuchen mit Aethylalkohol, was die folgende Tabelle ersehen läßt.

Zeit	aktives Chlor	Verhältnis Cl : Mn
10 Min.	0,0028 gr.	= 2,014 : 1
20 »	0,0056 »	= 2,025 : 1
30 »	0,00805 »	= 2,036 : 1
40 »	0,01085 »	= 2,046 : 1
50 »	0,01330 »	= 2,054 : 1

Dieses wichtige Resultat war für mich bestimmend bei den später auszuführenden praktischen Versuchen nur absoluten Aethylalkohol als Lösungsmittel des Manganchlorids zu verwenden.

Nachdem nun mit Sicherheit festgestellt worden war, daß in absolut äthylalkoholischen Lösungen die Chlorierung des Manganchlorids am günstigsten verläuft, war es interessant, weitere Aenderungen der Versuchsbedingungen bei solchen Lösungen vozunehmen, um deren Einfluß auf die Bildung des Chlormangans kennen zu lernen.

Bei den bis jetzt durchgeführten Versuchen änderte ich die Temperatur, hielt jedoch die Konzentration der Lösung konstant. Es war vorauszusehen, daß durch die Erhöhung der Konzentration der Elektrolytflüssigkeit bedeutend bessere Stromausbeuten erzielt werden, doch konnte man nicht ohne Weiteres annehmen, daß dabei eine höhere Chlorierungsstufe des Chlormangans erreicht wird.

Um darüber Aufschluß zu erhalten, führte ich einen Versuch mit einer Elektrolytflüssigkeit aus, welche 36 gr. wasserfreies Manganchlorid in einem Volumen von 200 ccm salzsaurem, absolutem Aethylalkohol gelöst, enthielt. Ich löste die doppelte Menge Manganchlorid auf, um einerseits den Einfluß der Konzentration möglichst stark hervortreten zu lassen, und andererseits einigermaßen die zu gleichen Zeiten erhaltenen Werte vergleichen zu können.

Die Temperatur betrug 9—12°, die Stromstärke 1 Amp.

Die während des Versuches gemessenen Potentiale sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich

Zeit	Stromstk.	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
		Hg_2Cl	H	Hg_2Cl_2	H
10 Min.	1	+ 0,98	+ 0,32	+ 0,65	+ 0,99
40 »	1	+ 1,01	+ 1,35	+ 0,67	+ 1,01
1 St. 10 Min.	1	+ 1,05	+ 1,39	+ 0,70	+ 1,04

Sowohl die Anoden-, wie die Gleichgewichtspotentiale sind viel niedriger, als diejenigen bei Versuch 2. (Aethylalkoholische Lösung 18 gr $MnCl_2$. Temperatur 9—12°.)

Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß der elektrolytische Lösungsdruck eines chemischen Elementes nicht nur von seiner chemischen Eigenart, sondern auch von seiner Konzentration bestimmt wird. Bei den Titrationen fand ich folgende Werte für aktives Chlor:

Zeit	ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ =	gr. Chlor	Verhältnis Cl : Mn
15 Min.	3,5 ccm =	0,02380 gr.	2,041 : 1
30 »	6,8 » =	0,02380 »	2,048 : 1
1 Std.	14 » =	0,0490 »	2,098 : 1
1 Std. 30 Min.	20,8 » =	0,07280 »	2,147 : 1
2 Std.	29,4 » =	0,10290 »	2,204 : 1

Da, wie schon vorher erwähnt, der Mangangehalt der Lösung doppelt so groß ist, als bei allen früheren Versuchen, so können die in gleichen Zeiten erhaltenen Werte nicht direkt miteinander verglichen werden. Sie kommen den früher ermittelten Werten ziemlich nahe, woraus sich ergibt, daß die Stromausbeuten wesentlich höher sein müssen.

Dies findet seine Bestätigung durch die folgende Tabelle, in welcher die ungefähren prozentualen Stromausbeuten angegeben sind:

Zeit:	Stromausbeute:
15 Min.	74,35 %
30 »	70,48 %
1 Std.	69,65 %
1 Std. 30 Min.	66,90 %
2 Std.	68,57 %.

Die Stufe, bis zu welcher das Manganchlorid Chlor aufnimmt, wird durch die Konzentration scheinbar nicht beeinflusst, zeigt doch das Verhältnis Cl : Mn keine höheren Werte, als bei Versuch 2.

Einen weiteren Versuch führte ich noch mit einer Lösung gleicher Konzentration aus, um zu bestimmen, wie weit sich das Chlormangen in absolut aethylalkoholischer Lösung unter diesen Umständen chlorieren lässt.

Wie schon früher erwähnt, wirkt der Alkohol bei längerem Stehenbleiben der Lösung reduzierend auf die höheren Manganchloride ein. Wie stark diese Reduktion ist, zeigt eine Titration, welche ich beim vorhergehenden Versuche einer während der Nacht stehen gebliebenen Lösung ausführte. Sie ergab nämlich 16,7 ccm, während tags zuvor 29,4 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ verbraucht worden waren. Um einwandfreie Resultate zu erhalten, war es also notwendig, den Versuch in einem Tage auszuführen.

Bei den ausgeführten Titrationen ergaben sich folgende Werte für das Verhältnis Cl. : Mn.

Zeit	ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O_3$ =	gr. Chlor	Verhältnis Cl : Mn
$2^1/_2$ St.	33,50 ccm =	0,11725 gr.	2,247 : 1
4 „	48,40 „ =	0,16940 „	2,336 : 1
$5^1/_4$ „	60,10 „ =	0,21035 „	2,416 : 1
8 „	91,58 „ =	0,32053 „	2,634 : 1
$9^1/_2$ „	77,70 „ =	0,27195 „	2,530 : 1

Daraus ist zu ersehen, dass es nicht gelingt, alles $MnCl_2$ in $MnCl_3$ überzuführen, steigt doch das Verhältnis Cl zu Mn nur ungefähr auf den Wert 2,6 : 1 um bei längerer Elektrolysendauer wieder abzunehmen.

Nachdem die letzten Versuche gezeigt haben, dass durch die Erhöhung der Konzentration die Stromausbeute allerdings günstig beeinflusst wird, eine wesentliche Aenderung des Verhältnisses von Cl : Mn jedoch nicht eintritt, nahm ich bei den folgenden praktischen Versuchen von der Anwendung konzentrierter Lösungen Abstand.

Bevor ich besondere elektrolytische Versuche der Chlorierung organischer Körper unter Vermittlung von Chlormangan als Chlorüberträger ausführte, stellte ich vorerst eine Anzahl von Proben an, um zu erfahren, welche organische Körper mit der elektrolysierten Manganlösung zu reagieren vermögen. Ich gab zu diesem Zwecke die für sich hergestellte $MnCl_3$ enthaltende Elektrolytflüssigkeit einer Auflösung des organischen Körpers in absolutem Alkohol in kleinen Anteilen zu und beobachtete die eintretenden Farbenänderungen. Von den untersuchten Proben entfärbte eine Anzahl die schwarze Lösung sofort, andere bewirkten nur eine geringe Farbenänderung nach rot oder violett, während eine grössere Anzahl der Proben keine Entfärbung verursachte.

Die einzelnen Beobachtungen sind in der folgenden Zusammenstellung übersichtlich geordnet.

1. Kohlenwasserstoffe:

Benzol: Die Lösung wird nach längerem Stehen entfärbt.
Toluol: „ „ „ nicht entfärbt.

Naphtalin: Die Lösung wird nicht entfärbt.
Anthracen: „ „ „ „
Cumol: „ „ „ „
Xylol: „ „ „ „
Aethylen-
eingeleitet: Die Lösung wird nach längerer Zeit entfärbt.
Acethylen „ „ „
einleiten:

2. Phenole:

Phenol: Die Lösung wird rötlich gefärbt, bei grösserer Zugabe tiefrot.
O-Cresol: Die Lösung wird rötlich gefärbt.
P-Amido-Phenol: Die Lösung wird nach längerem Stehen entfärbt.
Resorcin: Die Lösung wird gelb gefärbt.

3. Amine:

Anilin: Die Lösung nimmt braune Farbe an.
O-Toluidin: Die Lösung nimmt violette Farbe an.
Meta as Xylidin: Die Lösung nimmt rotbraune Farbe an.
Meta Methyl-Anilin: Die Lösung nimmt grüne Farbe an.
P-Nitranilin: Die Lösung nimmt tiefrote Farbe an.

4. Ungesättigte Verbindungen:

Zimmtsäure: Die Lösung wird nach längerem Stehen entfärbt.
Isoeugenol: Die Lösung nimmt rote Farbe an.
Indigo: „ „ „ „ „ „

5. Ester:

Akonitsäuretriätylester: Es tritt erst am nächsten Tage geringe Entfärbung ein.
Citrakonsäure Aetyl-Ester: Die Lösung wird nicht entfärbt.
Isobernsteinsäure Aethyl-Ester: Die Lösung wird nach kurzer Zeit entfärbt.
Adipinsäure-Ester: Nach kurzer Zeit tritt Entfärbung ein.
Phenyl-Malonsäure-Ester: Es ist keine Einwirkung bemerkbar.

6. Nitro-Verbindungen:

Nitro-Benzol: Es ist keine Reaktion bemerkbar.
Nitro-Zimmtsäure: Die Lösung wird nicht entfärbt.

7. Chinone:
Chinon: Es tritt rasche Entfärbung der Lösung ein.
Anthrachinon: Es ist keine Einwirkung wahrnehmbar.
Naphtochinon: Es tritt kein Farbenumschlag der Lösung ein.

Nach diesen Angaben schien es mir am zweckmässigsten, Phenol, Benzol und Chinon als Ausgangsmaterialien für die beabsichtigten Versuche zu wählen. Hauptsächlich trat durch eine alkoholische Lösung von Phenol und Chinon rascher Farbenumschlag der schwarzen $Mn\,Cl_3$ enthaltenden Lösung ein. Ferner war es von Vorteil, dass die evtl. dabei entstehenden chlorierten Phenole, Benzole oder Chinone leicht näher zu untersuchen waren.

Chlorierungsversuche von Phenol.

Angewendet wurde eine 200 ccm messende Lösung von 10 Gramm wasserfreiem Manganchlorid und 5 gr. Phenol in absolut salzsaurem Aethylalkohol. Die Stromstärke betrug 1 Amp. die Temperatur 10—12°.
Die am Anfang farblose Flüssigkeit wurde beim Einschalten des Stromes rötlich gefärbt, um nach längerer Elektrolysendauer tiefrote Farbe anzunehmen. Weitere äussere Erscheinungen waren lange Zeit nicht bemerkbar. Erst nach ungefähr 17stündiger Elektrolyse nahm die Lösung dunkelbraune Färbung an. Ich schloss daraus, dass das elektrolytisch entwickelte Chlor von Phenol aufgenommen wird, ohne dass sich eine grössere Menge des höherwertigen Manganchlorids zu bilden braucht. Erst nach der angegebenen Zeit wird, wie der Farbenumschlag der Lösung in braun andeutet, die Konzentration des höheren Manganchlorids grösser, sodass man auf Vollendung der Chlorierung schliessen kann.

Ueber die Mengen des in der Lösung sich bildenden Manganchlorids geben die folgenden Titrationen Aufschluss.

1. $^3/_4$ Stunden nach Beginn der Elektrolyse verbrauchten 10 ccm der Lösung 1 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2\,S_2\,O_3$.

Es berechnet sich daraus das Verhältnis:

Cl. : Mn = 2,022 : 1

2 0,978 Mangano- } salz
2,022
3 0,022 Mangani- }

Nach 17 Stunden verbrauchte ich 2,4 ccm $^1/_{10}$ N. $Na_2S_2O^3$. Daraus ergibt sich:

Cl : Mn = 2,054 : 1

2 0,946 Mangano- } salz.
2,054
3 0,054 Mangani- }

Wie der im Laufe der Elektrolyse auftretende starke Aldehydgeruch beweist, wird nicht alles Chlor von Phenol aufgenommen, sondern ein grosser Teil desselben wirkt oxydierend auf den Alkohol ein.

Was die Potentiale während der Elektrolyse anbelangt, so können nur die in der Lösung gemessenen Anspruch auf Richtigkeit machen, während die Anodenpotentiale durch die Bildung eines Ueberzuges auf der Platinelektrode stark beeinflusst wurden. Schon nach kurzer Elektrolysendauer steigen sie ausserordentlich hoch an und zwar bis zu + 2,92 Volt. Nach der Entfernung des gelben Niederschlags auf der Platinelektrode mit Aether fiel das Anodenpotential sofort auf annehmbare Werte.

Hg_2Cl_2	H
+ 0,96	+ 1,30
+ 0,98	+ 1,32

Doch trat bald wieder starke Zunahme ein. Um diese zu verhindern, gab ich der Elektrolytflüssigkeit Aether zu, doch wurde dadurch die Bildung des Niederschlags nicht vollständig aufgehoben, denn das Anodenpotential ergab auch jetzt noch zu hohe Werte. Der Zusatz des Aethers hatte auch noch den Nachteil, dass die Leitfähigkeit der Lösung stark verringert wurde und die Spannung auf 30 Volt erhöht werden musste, um die Stromstärke von 1 Amp. beibehalten zu können.

Die im Laufe der Elektrolyse erhaltenen Gleichgewichtspotentiale sind die folgenden:

Zeit:	Stromstärke:	Gleichgewichts-Potentiale:	
15 Min.	„	+ 0,36	+ 0,70
1 St. 15 Min.	„	+ 0,39	+ 0,73
1 „ 45 „	„	+ 0,40	+ 0,74
:		:	
7 St.	„	+ 0,40	+ 0,74
8 „	„	+ 0,41	+ 0,75
8¼ St.	„	+ 0,42	+ 0,76
:		:	
12½ St.	„	+ 0,42	+ 0,76
:		:	
14¾ St.	„	+ 0,44	+ 0,78
		Hg_2Cl_2	H
16 St.	„	+ 0,50	+ 0,84
16¼ St.	„	+ 0,52	+ 0,86
16½ „	„	+ 0,62	+ 0,96
16¾ „	„	+ 0,78	+ 1,12
20½ „	„	+ 0,78	+ 1,12

Wie die Tabelle zeigt, bleibt das Gleichgewichtspotential lange Zeit konstant. Man sieht auch daraus, dass das aktive Chlor in der Lösung nicht zunimmt Erst nach 7½ Ampère-Stunden steigt das Potential allmählich an, um nach 17 Stunden von 0,62 rasch auf 0,78 zu steigen. Von da an beginnt auch die Braunfärbung der Lösung und damit eine stärkere Chlorierung des Chlormangans. Nach längerem Stehen ohne Stromdurchgang nimmt die Lösung die rote Farbe wieder an. Das Gleichgewichtspotential geht dabei auf 0,50 Volt zurück, steigt aber kurze Zeit nach Einschalten des Stromes wieder auf 0,74 Volt.

Um aus der alkoholischen Lösung das Reaktionsprodukt auszuscheiden, versetzte ich sie im Scheidetrichter mit viel Wasser. Es fiel ein rotbrauner, flockiger Körper aus, den ich abfiltrierte. Nach dem Auswaschen mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion wurde er zur Entfernung des Wassers auf einen Tonteller aufgepresst, wodurch er fest und harzartig wurde. Seine Eigenschaften

waren zu weiteren Reinigungen nicht recht einladend, daher begnügte ich mich rein qualitativ auf etwa vorhandenes Chlor zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde ein kleiner Teil des Körpers mit ausgeglühtem Kupferoxyd in die nicht leuchtende Bunzenflamme gebracht. Die intensive Grünfärbung der Flamme zeigte an, dass der Körper chlorhaltig ist, eine Chlorierung des Phenols also tatsächlich stattgefunden hat. Es ist möglich, dass neben dieser Reaktion noch eine Einwirkung des bei der Elektrolyse entstehenden Acetaldehyds erfolgt ist, doch liess sich darüber nichts feststellen, da das Produkt nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Chlorierungsversuche von Benzol.

Während sich beim Phenol wenigstens die Bildung eines Chlorproduktes nachweisen lässt, wurde bei Anwendung von Benzol eine eigentliche Chloraufnahme nicht konstatiert. Es hatten zwar die Vorversuche gezeigt, dass eine schwarze Lösung des höheren Manganchlorids mit Benzol zusammengebracht, wenigstens nach längerer Zeit entfärbt wird, sodass daran gedacht werden konnte, Benzol auf solche Weise zu chlorieren.

Ich führte deshalb einen Versuch mit grösseren Mengen durch. Die Elektrolytflüssigkeit enthielt 10 Gramm wasserfreies Manganchlorid und 10 Gramm Benzol. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Temperatur 20^0—22^0. Die am Anfang schwach-rosa gefärbte Flüssigkeit wurde beim Einschalten des Stromes sofort dunkelbraun, um nach kurzer Zeit tiefschwarz zu werden. Schon daraus darf man mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass das Benzol kein Chlor aufnimmt. Merkwürdigerweise lässt sich im Elektrolyten kein Aldehydgeruch erkennen, dagegen tritt nach längerer Elektrolysendauer sogar der Geruch nach Chlor auf. Erst beim Verdünnen länger elektrolysierter Lösungen mit Wasser gibt sich das Vorhandensein geringer Mengen von Aldehyd zu erkennen.

Die im Laufe der Elektrolyse gemessenen Anodenpotentiale ergaben auch viel zu hohe Werte. Ich beschränkte mich daher auf die Bestimmung der Gleichgewichtspotentiale die aus der folgenden Tabelle ersichtlich sind:

Zeit:	Stromstärke:	Gleichgewichts-Potentiale:	
		Hg_2 Cl_2	H
15 Min.	1	+ 0,76	+ 1,10
30 „	„	+ 0,84	+ 1,18
45 „	„	+ 0,86	+ 1,20
1 Std.	„	+ 0,88	+ 1,22
2 „	„	+ 0,90	+ 1,24
2 „ 45 Min.	„	+ 0,90	+ 1,24
:		:	
5 St. 30 Min.	„	+ 0,90	+ 1,24

Gegenüber den bei Phenol gefundenen Werten sind die obigen bedeutend höher und es ist ihr Verlauf ähnlich, wie bei den rein alkoholischen Lösungen, sodass also das Benzol mit Chlor nicht in Reaktion treten dürfte.

Auch das Verhältnis zwichen Chlor und Mangan zeigt ganz die gleichen Werte, wie bei benzolfreien Lösungen, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt:

Zeit	ccm $^1/_{10}$ N. Na_2 S_2 O_3 = gr. Chl.	Verhältnis Cl : Mn
$2^1/_2$ St.	24,1 = 0,08435 gr.	2,600 : 1
$4^1/_2$ „	26,8 = 0,09380 gr.	2,667 : 1

Daraus ergibt sich der zwingende Schluss, dass auf diesem Wege eine Chlorierung des Benzols nicht stattfindet.

Ich habe es auch noch versucht, experimentell festzustellen, ob noch andere Chlorprodukte entstanden sind.

Ich destillierte die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade ab, versetzte den Rückstand mit Wasser und schüttete das ausgefällte Oel mit Aether aus. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers, destillierte die Hauptmenge der Lösung bei 80° über, einem Siedepunkt, welcher dem Benzol entspricht. Die letzten Anteile destillierten noch bei 92°; sie können daher nennenswerte Mengen von Chlorbenzol nicht enthalten, da dessen Siedepunkte bei

132° liegt. Es war also aussichtslos, die Versuche noch weiter zu variieren, um die Einwirkung des Chlors auf Benzol zu erzwingen.

Chlorierungsversuche von Chinon.

Während bei der Chlorierung von Phenol Verharzung des Reaktionsproduktes eintritt, bei Benzol Einwirkung von Chlor überhaupt nicht nachzuweisen ist, gestaltet sich der Versuch mit Chinon bedeutend günstiger. Nach längerer Elektrolyse wird nämlich aus der Lösung ein voluminöser, gelber Niederschlag ausgeschieden, dessen Untersuchung ohne besondere Schwierigkeiten möglich war.

Die Elektrolytflüssigkeit enthielt 10 Gramm wasserfreies Chlormangan und 5 Gramm Chinon in einem Volumen von 200 ccm absolutem salzsaurem Alkohol gelöst. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Temperatur 12°. Während der Elektrolyse waren anfänglich dieselben äusseren Erscheinungen zu beobachten, als bei dem Versuch mit Phenol. Die gelbe Lösung wurde nach kurzer Zeit rötlich gefärbt und nahm allmählich tiefrote Färbung an. Die Hauptmenge des entwickelten Chlors wird also vom Chinon aufgenommen, weshalb auch die abgelesenen Werte des Gleichgewichtspotentials sehr niedrig sind. Sie sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Zeit:	Stromstärke:	Gleichgewichtspotentiale:	
		Hg_2Cl_2	H
15 Min.	1	+ 0,40	+ 0,74
:			:
4 St.	„	+ 0,40	+ 0,74
.			.
5 St.	„	+ 0,42	+ 0,76
5½ St.	„	+ 0,42	+ 0,76

Das Potential bleibt lange Zeit konstant und zeigt dadurch an, dass das aktive Chlor nicht zunimmt. Das Anodenpotential habe ich nicht bestimmt, da dasselbe höher lag, als das Potential des Messacoumulators.

Nach ungefähr 5,75 Ampère-Stunden fiel ein gelber Körper aus, zuerst in kleinen glänzenden Schüppchen, dann in ziemlich erheblichen Mengen. Ich filtrierte denselben zeitweise ab und setzte dann die Elektrolyse fort. Es zeigte sich nämlich, dass der Körper weiterhin ausgeschieden wurde, doch war die Ausbeute immer geringer, bis endlich Braunfärbung, dann Schwarzfärbung der Lösung eintrat und damit auch das Ausfallen des Körpers bis auf ganz geringe Mengen aufhörte.

Beim Verlaufe der Elektrolyse, die sich in ihrem Endresultate nicht von derjenigen des Phenols unterscheidet, ist besonders auffallend, dass die Bildung von Aldehyd weder durch Geruch, noch durch ammoniakalische Silbernitratlösung bis zum Beginn des Ausfallens des gelben Körpers nachweisbar ist. Erst kurze Zeit nach der Ausscheidung des Körpers tritt Aldehyd auf, dessen Menge sich im weiteren Verlaufe der Elektrolyse noch vermehrt.

Eigenschaften des ausgefallenen Körpers.

Um nachzuweisen, ob das Reaktionsprodukt Chlor enthält, prüfte ich zuerst qualitativ darauf. Zu diesem Zwecke brachte ich nach dem Auswaschen des Niederschlags mit Wasser und Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion einen kleinen Teil des gelben Körpers mit ausgeglühtem Kupferoxyd in eine nicht leuchtende Bunzenflamme. Es zeigte sich, dass dieselbe dabei schöne grüne Färbung annahm, ein sicheres Zeichen für das Vorhandensein von Chlor im ausgeschiedenen Körper. Um weiteren Aufschluss über den Niederschlag zu bekommen, untersuchte ich sein Verhalten gegen Lösungsmittel. Es ergab sich, dass derselbe in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform schwer löslich ist, sich jedoch in heissem Alkohol gut, in heissem Wasser ziemlich löst. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Körper, ohne vorher zu schmelzen.

Ich kristallisierte nun das Reaktionsprodukt aus heissem Alkohol unter Anwendung eines Dampftrichters um und

erhielt so den Körper in schönen glänzenden, rötlich-gelben Blättchen. Um genauen Aufschluss über den Gehalt des umkristallisierten Körpers an Chlor zu bekommen, führte ich eine Bestimmung nach der Methode von Carius aus. Dieselbe ergab folgenden Prozentgehalt an Chlor.

Angewandte Substanz: 0,3125 gr.
Gefunden: 0,7034 „ Silberchlorid
0,1739 „ Chlor.

Es ergibt sich also:

0,3125 : 0,1739 = 100 zu x
x = 55,64 % Cl.

Der Körper gibt sein Chlor sehr langsam ab, weshalb ein zweitägiges Erhitzen im Bombenrohr auf 250—280° notwendig war.

Da es ziemlich nahe lag, dass der Körper Tri- oder Tetrachlorchinon ist, verglich ich den Chlorgehalt derselben mit dem gefundenen. Trichlorchinon enthält 50,35 %, Tetrachlorchinon 57,72 %. Der Wert 55,64 % liegt also dem Tetrachlorchinon ziemlich nahe, doch ist scheinbar auch im unkristallisierten Körper eine Mischung beider chlorierten Chinone vorhanden.

Um diese Annahme weiter auf ihre Richtigkeit zu prüfen, verglich ich die Eigenschaften des ausgefallenen Körpers mit den bekannten des Tetrachlorchinons oder Chloranils. Dieser Körper besitzt die interessante Eigenschaft, Leukobasen zu Farbstoffen zu oxydieren, und man hat ihn früher dazu verwendet, die Leukobase des Malachitgrüns in den Farbstoff überzuführen. Der Versuch damit ergab ein positives Resultat Die Malachitgrün-Leukobase wird mit der alkoholischen Lösung des Chlorierungsproduktes intensiv grün gefärbt. Auch verbindet sich Dimetylanilin mit dem gelösten Körper zu einem violetten Farbstoff, eine Eigenschaft, die ebenfalls dem Chloranil zukommt. Dagegen bleibt die Reaktion mit verdünnter Kalilauge, wodurch Chloranil in das tiefrot gefärbte Kaliumsalz übergeht, vollkommen aus. Daraus würde der Schluss zu ziehen sein, dass die Menge des im Produkt vorhan-

denen Tetrachlorchinons für den Eintritt dieser Reaktion noch nicht genügt.

Nach den gefundenen Eigenschaften und dem Chlorgehalt kann man annehmen, dass der umkristallisierte Körper ein Gemenge von Tetrachlorchinon und Trichlorchinon ist. Der bei der Elektrolyse ausfallende Niederschlag dürfte wohl eine Mischung von Mono-, Di-, Tri- und Tetrachlorchinon sein, ein Produkt, das auch entsteht, wenn man Chlor in eine Lösung von Chinon einleitet und welches unter dem Namen Chloranil im Handel ist.

2. Versuch. Nachdem der 1. Versuch gezeigt hatte, dass Aldehyd erst nachweisbar ist, wenn sich das Chloranil ausscheidet, versuchte ich es, Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen die Bildung von Alldehyd noch verringert bezw. ganz aufgehoben werden konnte. Bei einer evtl. praktischen Anwendung von Manganchlorid als Chlorüberträger in absolut alkoholischer Lösung, ist es natürlich sehr wichtig, den Verlust an Alkohol durch Aldehydbildung möglichst zu beschränken. Es lag nahe, anzunehmen, dass die Oxydation von Alkohol durch Auflösen neuer Mengen Chinon hinausgeschoben wird, weshalb ich bei einem zweiten Versuch im Moment der Ausscheidung von Chloranil dem Elektrolyten weitere 5 Gramm Chinon zusetzte.

Die Prüfung auf Aldehyd führte ich folgendermassen aus: Aus dem Elektrolyten wurden 10 ccm herausgenommen, der gebildete Aldehyd in eine stark gekühlte Vorlage abdestilliert und das Destillat mit ammoniakalischer Silbernitratlösung auf Aldehyd geprüft. Durch die Anwesenheit von Salzsäure im Destillat, wird allerdings die Bildung eines Silberspiegels einigermassen erschwert, da nun käsiges $AgCl$ ausfällt. Gewöhnlich lässt sich aber vorhandener Aldehyd schon am Geruch feststellen, sodass die Silberreaktion nur in zweifelhaften Fällen angewendet wurde.

Die Elektrolytflüssigkeit bestand aus: 200 ccm salzsaurem, absolutem Alkohol, in welchem 10 Gramm Manganchlorid und 3 gr. Chinon gelöst waren. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Temperatur 19—20°.

Zeit	Prüfung auf Aldehyd	
15 Min.	ohne Erfolg	
30 „	„ „	
1 St.	„ „	
2½ St.	„ „	
3 St.	„ „	der Körper fängt an, auszufallen, weitere 5 gr. Chinon gelöst.
4 St.	„ „	
5 „	„ „	
6 „	„ „	
7½ St.	Aldehyd nachgewiesen.	

Während bei dem vorhergehenden Versuche kurze Zeit nach dem Ausfallen des Körpers auch Aldehydbildung eintritt, ist in diesem Falle erst nach 7,5 Ampère-Stunden Aldehyd nachweisbar. Es kann also die Oxydation von Alkohol durch Zugabe von neuen Chinonmengen verhältnismässig stark verzögert werden.

Bei diesem Versuche machte ich die auffallende Beobachtung, dass schon nach ungefähr 3 Stunden Elektrolyse eine Abscheidung des Chloranils erfolgt, während doch bei Anwendung von 5 gr. Chinon beim ersten Versuch das Ausfallen sehr viel später (5,75 Ampère-Stunden einsetzte). Man kann daraus schliessen, dass der Körper erst ausfällt, wenn fast alles Chinon bis zu einer gewissen Stufe chloriert ist. Es lässt sich dadurch auch die Erscheinung erklären, dass kurze Zeit nach dem Beginn des Ausfallens die Ausbeute an chloriertem Chinon weitaus am besten ist.

3. Versuch. Um nun den Vorgang der Elektrolyse weiter kennen zu lernen, versuchte ich Näheres über den Verlauf der Stromausbeuten zu ermitteln.

Das Nächstliegende wäre es gewesen, den bei der Reaktion entstehenden Aldehyd quantitiv zu bestimmen, woraus sich ohne Weiteres der Stromanteil für die Chlorierung des Chinons ergeben hätte. Dies ist aber sehr schwierig und in diesem Falle kaum ausführbar. Die von Schlötter ausgearbeitete Bestimmung des Aldehyds ist nur bei grösseren Mengen von Aldehyd genau und anwendbar, sodass dieser Gedanke aufgegeben werden musste.

Eine andere Möglichkeit, die Vorgänge auf quantitivem Wege zu ermitteln, besteht darin, die Menge des ausgefallenen Körpers zu wiegen und die Strommenge aus der Stromstärke und Zeitdauer zu bestimmen. Aus dem Chlorgehalt des Körpers und dem entwickelten aktiven Chlor war dann die Stromausbeute ziemlich genau zu berechnen.

Die Elektrolytflüssigkeit enthielt wieder in 200 ccm absolutem salzsaurem Alkohol 10 gr. wasserfreies Manganchlorid und 3 gr. Chinon gelöst. Stromstärke 1 Amp., Temperatur 20°.

Zeitdauer:	Stromstärke:		Zeitdauer:	Stromstärke:	
45 Min.	1		2 St.	1	
55 „	1	0,98	2 „ 20 Min.	1	0,95
60 „	0,95		2 „ 35 „	0,90	
60 „	1	0,88	2 „ „	1	0,85
1 St. 15 Min.	0,75		2 „ 50 „	0,70	
1 „ 20 „	1		2 „ 53 „	1	
1 „ 30 „	1	0,90	3 „ 07 „	1	
1 „ 45 „	0,80		3 „ 10 „	1	
1 „ 45 „	1	0,85	3 „ 22 „	1	
2 „	0,70				

Nach 3 Stunden 10 Minuten fing der Körper an, auszufallen. Ich unterbrach die Elektrolyse nach 3 Stunden 22 Minuten und filtrierte den ausgefallenen Niederschlag ab.

Nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol bis zum Verschwinden der Chlorreaktion wog der Körper in

getrocknetem Zustande 0,7400 gr. Eine Bestimmung des Chlors nach Carius ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,1598 gr.

Gefunden: 0,3324 gr. Ag. Cl = 0,0815 gr. Cl

Daraus ergibt sich

$$0{,}1598 : 0{,}0815 = 100 : x$$

$$x = 51{,}07\,\% \text{ Chlor.}$$

Die Elektrolyse dauerte 2,8 Ampère-Stunden. Es wurden also im Ganzen 2,8 mal 1,318 = 3,6904 gr. Cl. vom Strome entwickelt. Da der Körper 51,07 % Chl. oder 0,378 gr. enthält, während bei der Chlorierung die doppelte Chlormenge notwendig war, so ergibt sich die Stromausbeute aus der Proportion.

$$3{,}690 : 2 \cdot 0{,}378 = 100 : x.$$

$$x = 20{,}50\,\% \text{ Stromausbeute.}$$

Dieser Wert ist aber nicht richtig, da nicht alles mit dem Chlor in Reaktion getretene Chinon ausgeschieden wurde, sondern vielmehr, wie spätere Versuche beweisen, der grösste Teil in der Lösung noch enthalten ist.

Wollte man zur Feststellung der Stromausbeute nur die Strommenge gelten lassen, welche vom Beginn des Ausfallens des Körpers bis zur Unterbrechung der Elektrolyse passierte, so erhielte man einen unmöglichen Wert, der über 200 % beträgt

$$0{,}2636 : 2 \cdot 0{,}378 \text{ wie } 100 : x$$

$$x = 286{,}8$$

aber sehr wohl einen Beweis dafür bildet, dass die Chlorierung succesive erfolgt, und die Abscheidung eines festen Körpers erst bei einer gewissen Chlorierungsstufe eintritt.

4. Versuch. Das Problem der Bestimmung der Stromausbeute habe ich in einem weiteren Versuch dadurch zu lösen versucht, dass der Körper durch Versetzen der Elektrolytflüssigkeit mit Wasser womöglich quantitativ abgeschieden wird, worauf Chlorgehalt und Zeitdauer des Stromdurchgangs festgestellt wurde. Auf diese Art wäre es möglich gewesen, die Stromausbeute innerhalb einer gewissen Zeit genau zu ermitteln.

Die Konzentration der Lösung in Bezug auf Chlormangan und Chinon, die Stromstärke und Temperatur waren dieselben wie bei dem vorhergehenden Versuch.

Zeit:	Stromstärke:		Zeit:	Stromstärke:	
0	1	1,03	1 St. 20 Min.	1	0,93
8 Min.	1,05		1 „ 35 „	0,85	
8 „	1	0,90	1 „ 35 „	1	
23 „	0,80		1 „ 50 „	1	0,90
23 „	1		2 „ 05 „	0,80	
38 „	1	0,98	2 „ 05 „	0,80	0,78
53 „	0,95		2 „ 20 „	0,75	
53 „	1	0,83			
1 St. 8 Min.	0,65				

Nach Durchgang einer Strommenge von 2,12 Ampèrestunden unterbrach ich den Strom und versetzte die Lösung sofort mit viel Wasser. Es fiel darauf ein Niederschlag aus, der jedoch nicht die schöne gelbe Farbe zeigte, wie der direkt ausgeschiedene, sondern mehr bräunlich gefärbt war. Nach dem Auswaschen und Trocknen wog der Körper 0,6754 gr.

Eine Bestimmung des Chlorgehalts ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,2150 gr.

Gefunden: 0,4465 gr. Ag Cl = 0,1100 gr Cl

Daraus ergibt sich:

0,2150 : 0,1100 wie 100 : x

x = 51,16 % Cl.

Daraus folgt nach der Proportion

2,12 · 1,318 : 2 · 0,3455 = 100 : x

x = 24,73 % Stromausbeute.

Die kleine Ausbeutezahl beweist, dass auch auf diese Weise kein richtiger Wert zu erreichen ist, denn man müsste die Bildhng grosser Mengen von Aldehyd annehmen, der aber nicht nachzuweisen ist. Die geringe, gefundene Chlormenge dürfte dadurch erklärt sein, dass beim Ausfällen mit Wasser Zersetzung der niedrig chlorierten Chinone eintritt.

worauf auch die braune Färbung des Niederschlags hinweisen dürfte.

Eine weitere Möglichkeit, den Chlorverlust zu erklären, besteht in der Annahme, der Bildung von Acetalen bei dieser Elektrolyse. Für eine solche Reaktion sind alle Bedingungen gegeben, Vorhandensein von absolutem Alkohol, Aldehyd und Kondensationsmittel. Auch ein gewisser ätherischer Geruch der Lösung liesse eine solche Annahme gar nicht unmöglich erscheinen. Es gelang aber nicht, Acetale in irgend erheblichen Mengen zu finden, denn bei einem Versuch, bei welchem der stark mit Wasser verdünnte Elektrolyt ausgeäthert und der Aether bei möglichst niedriger Temperatur verdampft wurde, blieb nur eine kleine Menge eines festen Körpers zurück, der stark nach Chinon roch. Acetale dürften also in nachweisbaren Mengen nicht vorhanden sein.

5. Versuch. Nachdem sich die Unmöglichkeit herausgestellt hatte, die Stromausbeute zu bestimmen, erschien es wichtig, zu erfahren, wieviel Chloranil aus einer gegebenen Chinonmenge entsteht und welcher Stromaufwand dafür notwendig ist.

Die Elektrolytflüssigkeit enthielt auch jetzt 10 Gramm wasserfreies Manganchlorid und 3 gr. Chinon mit absolutem, salzsaurem Alkohol zu einem Volumen von 200 ccm gelöst. Die Stromstärke hielt sich auf 1 Amp., die Temperatur auf 12°.

Um die Strommenge möglichst genau zu bestimmen, wurde die Stromstärke alle ½ Stunden abgelesen, bezw. reguliert Der Versuch dauerte von 9.16 Min. bis 3.45 Min. und nach Unterbrechung während der Nacht von 9.45 Min. bis 3 48 Min. des nächsten Tages. Zu diesem Zeitpunkt trat Braun- bezw. Schwarzfärbung des Elektrolyten ein.

Die Strommenge berechnet sich nach diesen Messungen zu 10,9 Ampère-Stunden. Die Menge des bei dem Versuche enthaltenen Chloranils betrug 2,8286 gr.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Werte:
0,1930 gr. der Substanz, ergaben 0,4329 gr. Ag Cl ent-

sprechend = 0,1048 gr. Chlor oder
54,29 % Chlor.

Es mussten also insgesamt 10,9 Ampère-Stunden aufgewendet werden, um

$$\frac{54{,}29 \cdot 2{,}8286}{100} = 1{,}5356 \text{ gr. Chlor in Chinon einzuführen.}$$

Daraus berechnet sich die Stromausbeute folgendermassen:

Die innerhalb 10,9 Ampèrestunden erzeugte Chlormenge ist 14,366 gr. zur Chlorierung wurden 2 · 1,5356 Gramm = 3,0712 gr. Chlor verbraucht, woraus folgt:

14,366 : 3,0712 wie 100 : x
x = 21,38 % Stromausbeute.

7. Versuch. Wie der Versuch III beweist, scheidet sich der feste Körper erst dann aus, wenn sein Chlorgehalt ungefähr 50 % beträgt, d. h., wenn pro 1 Mol Chinon 3 Atome Chlor eingetreten sind. Dieser Chlorgehalt bleibt auch bei fortdauernder Elektrolyse nahezu unverändert, denn das bei dem 10stündigen Versuch ausgeschiedene Chloranil enthielt 51 % Chlor. Es war interessant genug, festzustellen, wie gross der Clorgehalt in einem Präparat ist, welches von Beginn des Ausfallens gerechnet, etwa die Hälfte der bei dem letzten Versuch notwendigen Zeit beansprucht.

Die Lösung hatte dieselbe Konzentration wie bei den vorhergehenden Versuchen, die Stromstärke betrug 1 Amp. Temperatur 15—17°.

Der Körper fing nach 2,53 Ampère-Stunden an, auszufallen. Die Elektrolyse wurde nach weiteren 3,17 Ampèrestunden unterbrochen. Nach dem Auswaschen und Trocknen wog das ausgefallene Reaktionsprodukt = 2,2130 gr.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz: 0,2246 gr.
Gefunden: 0,4751 gr. Ag. Cl. entsprechend
0,1175 gr. Chlor oder = 52,32 % Cl.

Berechnet man daraus die Stromausbeute, so ergibt sich:

7,51 : 2 · 1,1517 wie 100 : x

x = 30,83 % Stromausbeute.

Nachdem alle Versuche fehlgeschlagen waren, eine Bestimmung der Stromausbeute bei der Chlorierung des Chinons auszuführen, habe ich nun noch einige Versuche unternommen um durch Aenderung der Versuchsbedingungen die Ausbeute an Chloranil evtl. zu verbessern. Während der vorhergehenden Versuche hatte es sich gezeigt, dass das ausfallende Chloranil ziemlich fest an der Anode haften bleibt. Durch diesen Niederschlag wird zweifellos die Entladung der Chlorionen erschwert, auch ist dadurch eine teilweise Zerstörung des Chloranils nicht ausgeschlossen.

Von der Erwägung ausgehend, dass der ausfallende Körper von den Maschen des Netzes besonders gut festgehalten wird, während er an einer glatten Elektrode nicht haften kann, verwendete ich bei diesem Versuch eine Elektrode aus blankem Platinblech. Ferner fügte ich dem Elektrolyten in dem Moment der Abscheidung des Chloranils noch weitere Mengen von Chinon zu, um die Aldehydbildung möglichst zurückzudrängen und die Ausbeute an Chloranil zu erhöhen.

Die Konzentration des Elektrolyten an Manganchlorid blieb, wie bei den vorhergehenden Versuchen; vom Chinon wurden zuerst 3 gr. verwendet. Die Stromstärke betrug 1 Amp., die Temperatur 19—20°.

Der Zusatz von weiteren 3 gr. Chinon geschah nach ungefähr 3 Stunden, zu welcher Zeit das Reaktionsprodukt auszufallen begann Bei Fortsetzung der Elektrolyse fand zwar die Ausscheidung des Chloranils ohne Unterbrechung statt, doch war zu konstatieren, dass die Menge des ausfallenden Körpers wesentlich geringer war, wie bei den früheren Versuchen. Es konnte dies möglicherweise davon herrühren, dass der Zusatz des Chinons die Abscheidung vom Chloranil verzögert, da aber nach 7½ Stunden im ganzen nur 0,7354 gr. Chloranil erhalten wurden, so muss der Grund für die geringe Abscheidung ein anderer sein. Es war nicht schwer, festzustellen, dass die Ursache der

schlechten Ausbeute nur in der Anwendung des Platinblechs zu suchen ist, an welchem der Niederschlag noch viel fester haftet, als am Platinnetz. Das Reaktionsprodukt zeigte sogar starke Braunfärbung, die sich nur durch eine teilweise Zerstörung des Chloranils erklären lässt.

Der erhaltene Niederschlag wurde in schon beschriebener Weise gereinigt und eine Chlorbestimmung ausgeführt, welche einen Gehalt von 51,50% Chlor ergab.

Die geringe Abscheidung von Chloranil könnte man noch darauf zurückführen, dass die Stromdichte bei dem Versuch mit der Platinblechelektrode mehr als doppelt so gross war, wie bei den übrigen Versuchen. Es mass nämlich die Oberfläche der Elektrode aus Platinblech 50 qcm, diejenige der Netzelektrode dagegen 126 qcm. Soll also die Stromdichte von 0,8 Ampère beibehalten werden, so wäre im Falle des Platinbleches eine Stromstärke = 0,4 Ampère anzuwenden.

Ich führte daher eine Elektrolyse bei Verwendung der Platinblechelektrode mit 0,4 Ampère Stromstärke durch, wobei alle übrigen Bedingungen beibehalten wurden. Es zeigte sich jedoch, dass das Chloranil auch in diesem Falle in geringerer Menge entstand, als bei vorhergehenden Versuchen und ebenfalls eine bräunliche Färbung besass. Wurde die Anode jedoch öfters gereinigt, so konnte festgestellt werden, dass nun der Körper rascher und rein ausfiel.

Daraus darf man wohl den Schluss ziehen, dass bei dem Versuch allein das blanke Platinblech die Schuld an der geringen Ausbeute trägt, insofern der Niederschlag am Platinblech so fest haftet, dass er die Diffusion der Flüssigkeit, also der das salzsaure Manganchlorid und Chinon enthaltenden Lösung zur Anode durch Bildung eines Diaphragmas verhindert. Dadurch muss aber die Chlorierung des Manganchlorids bezw. des Chinons an der Oberfläche der Elektrode aufhören und der auf der Elektrode abgeschiedene Niederschlag dafür durch Chlor Zersetzung erleiden.

Um diese Ansicht zu prüfen, wollte ich es nicht unterlassen, noch einen Versuch mit der Netzelektrode durchzuführen, wobei die schon früher angegebenen Bedingungen beibehalten wurden. Es zeigte sich, dass nach ungefähr 3 Stunden eine gleichmässige und rasche Abscheidung des Chloranils erfolgte, sodass schon $3^1/_2$ Stunden nach Beginn des Ausfallens 2,624 gr. Chloranil entstanden war. Wie eine Chlorbestimmung ergab, bei der 52,29% Chlor gefunden wurden, hat der Niederschlag auch die gewöhnliche Zusammensetzung. Es ergibt sich also, dass die Chlorierung des Chinons mit einigem Vorteil nur mit einer Platinnetzelektrode bewerkstelligt werden kann, während an dem blanken Platinblech nicht nur eine geringere Ausbeute, sondern auch starke Zersetzung des festhaftenden Chloranils eintritt.

Weitere Versuche über die Chlorierung organischer Körper habe ich nicht ausgeführt.

Die Chlorierung verläuft mit einer Chinonlösung ziemlich glatt. Leider konnte der Verlauf der Stromausbeuten nicht festgestellt werden, doch wurde auf jeden Fall bewiesen, dass die Stromausbeuten vor dem Ausfallen des chlorierten Chinons quantitativ sein müssen. Ferner wurde konstatiert, dass durch Zusatz weiterer Mengen Chinon die Stromausbeuten günstig beeinflusst werden, was für die praktische Anwendung von Bedeutung wäre

---

Elektrolyt. Verhalten einer Lösung von Manganbromid in absolutem, bromwasserstoffhaltigem Alkohol.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß Manganchlorid in absolut salzsäurehaltiger alkoholischer Lösung leicht zu chlorieren ist, untersuchte ich noch das Verhalten des Manganbromids in absolut bromwasserstoffhaltigem Alkohol. Um das käufliche Manganbromid wasserfrei zu machen, erhitzte ich dasselbe im Thermostaten auf 125—150°.

Zur Darstellung des bromwasserstoffhaltigen Alkohols wurde durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure (3 Teile

konzentrierte Schwefelsäure auf 1 Teil Wasser) auf Kaliumbromid erzeugtes Bromwasserstoffgas in absoluten Alkohol eingeleitet. Schwefeldioxyd entstand dabei nur in sehr geringer Menge.

Die Lösung enthielt 10 gr. Manganbromid in einem Volumen von 200 ccm absolut bromwasserstoffhaltigen Alkohol gelöst. Die Stromstärke betrug 1 Amp, die Temperatur 15—17°.

Die gemessenen Potentiale sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Zeit	Stromstärke	Anoden-Potentiale		Gleichgewichts-Potentiale	
		Hg_2Cl_2	H	Hg_2Cl_2	H
15 Min.	„	+ 0,56	+ 0,90	+ 0,46	+ 0,80
30 »	„	»	»	+ 0,42	+ 0,76
45 »	„	+ 0,58	+ 0,92	+ 0,40	+ 0,74
1 Std.	„	+ 0,60	+ 0,94	»	»
1 Std. 15 Min.	„	+ 0,62	+ 0,96	»	»
2 »	„	»	»	»	»
2 » 15 »	„	+ 0,64	+ 0,98	»	»

Das Anoden-Potential erreicht nicht den Wert einer Bromelektrode = + 1,12 Volt. Das Gleichgewichts-Potential zeigte niedere Werte wie sonst, woraus man schließen kann, daß das Brommangan kein Brom aufgenommen hat.

Die Flüssigkeit zeigte keinen Farbenumschlag wie bei der Elektrolyse von Manganchlorid, sie wurde allerdings tiefrot gefärbt, doch rührte diese Färbung vom ausgeschiedenen Brom her, was auch der starke Geruch nach freiem Brom bewies.

Beim Verdünnen mit Wasser war keine Ausscheidung von braunem Manganhyperoxyd bemerkbar. Das Manganbromid geht folglich in kein höheres Bromid über und ist daher als Bromüberträger nicht verwendbar.